

PCT/JP 03/06987

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年11月19日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-335717

[ST.10/C]:

[JP 2002-335717]

REC'D 18 JUL 2003

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社

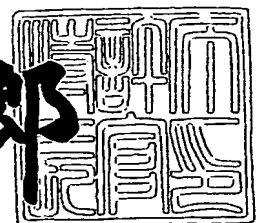
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053114

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001705

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

 【氏名】 上原 完

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

 【氏名】 山口 昌賢

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

 【氏名】 河内 秀史

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【住所又は居所】 東京都千代田区霞ヶ関三丁目2番5号

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその組成物からなる成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の (A) ~ (C) からなる事の特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(A) 次のエチレン系重合体 (A-1) と (A-2) を $(A-1) / (A-2) = 20 / 80 \sim 100 / 0$ の重量比で含んでなるエチレン系共重合体組成物 20 ~ 64.9 重量%

(A-1) : エチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体

(A-2) : (A-1) 以外のエチレン系共重合体

(B) 金属水酸化物 35 ~ 70 重量%と、

(C) グラフト変性エチレン系重合体 0.1 ~ 10 重量%

【請求項 2】

グラフト変性エチレン系重合体 (C) が不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

グラフト変性エチレン系重合体 (C) が、グラフト量が 0.01 ~ 10 重量%である不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であり、グラフト変性エチレン系重合体の変性前のエチレン系重合体がエチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、変性前のエチレン系重合体が以下の性質を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(i) 密度 (ASTM D1505, 23°C) が 0.857 ~ 0.890 g/cm³ の範囲にあり

(ii) 190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR2) (ASTM D1238, 荷重 2.16 kg, 190°C) が 0.1 ~ 20 g/10 分の範囲にあり、

(iii) GPC 法により評価される分子量分布の指数 : M_w / M_n が 1.5 ~ 3.5 の範囲にある。

【請求項 4】

エチレン α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

- (i) 密度 (ASTM D1505, 23℃) が 0.855~0.910 g/cm³ の範囲にあり、
- (ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR2) (ASTM D1238, 荷重2.16kg、190℃) が 0.1~100 g/10 分の範囲にあり、
- (iii) GPC 法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が 1.5~3.5 の範囲にあることを特徴とする請求項 1~3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1~4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

【請求項 6】

請求項 1~4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする電線の絶縁体および/またはシースことを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体に関し、さらに詳しくは、特に電線の絶縁体、シースの素材として好適な熱可塑性樹脂組成物とその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電線のシース材および一部絶縁材料は、ポリ塩化ビニル (PVC) が多用され、その柔軟性、難燃性、絶縁性が評価されてきた。

PVC には一般に可塑剤が多く含まれるため、加熱などにより可塑剤がなくなると硬化しやすくなること、また、燃焼時に塩素系のガスを発生することから、近年 PVC に代わりうる電線の開発が求められるようになった。

【0003】

このような状況のもと、例えばポリエチレン等のエチレン系重合体をベースとした種々の難燃性樹脂組成物が提案されている。

【 0 0 0 4 】

USP 6, 2 3 2, 3 7 7 には、エチレン／ビニルエステル共重合体、エチレン／ α , β -不飽和カルボン酸共重合体、低密度ポリエチレンから選ばれる特定のエチレン系共重合体等を含み、さらに金属水酸化物、トリアジン化合物および特定の難燃性化合物を含む難燃性樹脂組成物が記載されている。

しかしながら、これらのエチレン系重合体は、難燃効果を高めるために金属水酸化物等の無機化合物の添加量を増加した場合、可撓性、柔軟性が低下しやすくなるという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

【発明の目的】

本発明の目的は、難燃効果に優れており、しかも可撓性・柔軟性が良好でありかつ、引張物性に優れる樹脂組成物とその成形体、特に電線の絶縁体および／またはシースを提供することである。

【 0 0 0 6 】

【発明の概要】

本発明に係るエチレン系樹脂組成物は、

(A) 次のエチレン系重合体 (A-1) と (A-2) を (A-1) / (A-2) = 2 0 / 8 0 ~ 1 0 0 / 0 の重量比で含んでなるエチレン系共重合体組成物 2 0 ~ 6 4 . 9 重量%

(A-1) : エチレンと炭素数 3 ~ 1 0 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体

(A-2) : (A-1) 以外のエチレン系共重合体

(B) 金属水酸化物 3 5 ~ 7 0 重量%と、

(C) 不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%のグラフト変性エチレン系重合体 0 . 1 ~ 1 0 重量%

からなる事の特徴とする。

【 0 0 0 7 】

好ましくは、前記(C)不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体の変性前のエチレン系重合体がエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、かつ

(i)密度 (ASTM D1505, 23℃) が0.857～0.890 g/cm³の範囲にあり

(ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR2) (ASTM D1238, 荷重2.16kg、190℃) が0.1～20 g/10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が1.5～3.5の範囲にあることを特徴とし、

好ましくは、前記エチレン α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

(i)密度 (ASTM D1505, 23℃) が0.855～0.910 g/cm³の範囲にあり

、(ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR2) (ASTM D1238, 荷重2.16kg、190℃) が0.1～100 g/10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が1.5～3.5の範囲にあることを特徴とする。

【0008】

より好ましくは、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

(i)密度 (ASTM D1505, 23℃) が0.857～0.890 g/cm³の範囲にあり

(ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR2) (ASTM D1238, 荷重2.16kg、190℃) が0.1～20 g/10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が1.5～3.5の範囲にあり、

(iv) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が0.9～1.5であることを特徴とする。

$$B \text{ 値} = [P0E] / (2 \cdot [PE] [P0])$$

(式中、[PE] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P0] は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P0E] は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレ

ン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

【0009】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係るエチレン系共重合体組成物およびその成形体につき具体的に説明する。

まず本発明に係るエチレン系重合体について説明する。

【0010】

(A) エチレン系共重合体

本発明のエチレン系共重合体は次のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)と(A-1)以外のエチレン系重合体(A-2)を(A-1)/(A-2)=20/80~100/0、好ましくは50/50~100/0、より好ましくは70/30~100/0の重量比よりなる。

【0011】

(A-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとの共重合体である。この炭素数3~10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられ、これらの単独もしくは2種以上のものとエチレンで共重合体は構成される。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1種以上が好ましく使用される。

【0012】

エチレン系共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が75~95モル%であり、炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が5~20モル%であることが好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体は、

(i)密度が0.855~0.910 g/cm³、好ましくは、0.857~0.890

g/cm³である。

- (ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) が 0.1~100 g/10分、好ましくは、0.1~20 g/10分の範囲にあり、
- (iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が 1.5~3.5、好ましくは 1.5~3.0、より好ましくは 1.8~2.5 の範囲にあり、
- (iv) ¹³C-NMR スペクトルおよび下記式から求められる B 値が 0.9~1.5、好ましくは 1.0~1.2 である。

【0013】

$$B \text{ 値} = [POE] / (2 \cdot [PE] [PO])$$

(式中、[PE] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO] は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE] は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

この B 値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体中のエチレンと炭素数 3~10 の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

【0014】

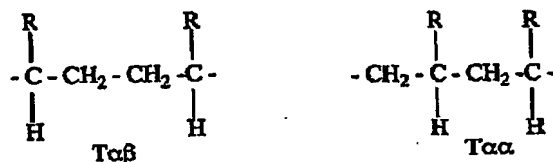
上記 B 値が大きいほど、エチレンまたは α -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお B 値が 1.0 よりも小さくなるほどエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、取扱性が悪化するなどの悪い点がある。

【0015】

(v) ¹³C-NMR スペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比 ($T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$) が 0.5 以下、好ましくは 0.4 以下、より好ましくは 0.3 以下である。ここで ¹³C-NMR スペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ および $T_{\alpha\beta}$ は、炭素数 3 以上の α -オレフィンから誘導される構成単位中の CH₂ のピーク強度であり、下記に示すように第 3 級炭素に対する位置が異なる 2 種類の CH₂ を意味している

【0016】

【化1】



【0017】

このような $\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha$ 強度比は、下記のようにして求めることができる。
 エチレン・ α -オレフィン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度5重量%になるように調整されたヘキサクロブタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を用いて、67.8MHz、25℃、 d_6 -ベンゼン(128ppm)基準で行う。測定された ^{13}C -NMRスペクトルを、リンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry43, p1245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に従って解析して $\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha$ 強度比を求める。

【0018】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は上記の特性に加えさらに以下の特性を有するものも好適に用いられる。

【0019】

(vi) 190℃、10kg荷重におけるメルトフローレート(MFR10)と190℃、2,16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR2)との比:MFR10/MFR2が次の関係を満たし、

$$\text{MFR10/MFR2} \geq 5.7$$

$$\text{Mw/Mn} + 4.7 \leq \text{MFR10/MFR2}$$

ここで、MFR10、MFR2、Mw/Mnが上記の関係を満たさない場合は、成

形性または材料強度若しくはその両者が低下する。

【0020】

エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、V化合物と有機アルミニウム化合物から構成されるチーグラール系触媒やメタロセン系触媒の存在下にエチレンと少なくとも1種以上の炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができるがメタロセン系触媒が好適に用いられる。

【0021】

このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および／またはメタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(c)とから形成されていてもよく、さらに(a)、(b)および／または(c)とともに有機アルミニウム化合物(d)とから形成されていてもよい。エチレン・ α -オレフィン共重合は、上記触媒の存在下、通常炭化水素溶媒を用いた液相で、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことができる。メタロセン化合物(a)と有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(a)の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは0.0001～0.05ミリモル／リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（A1／遷移金属）で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。イオン化イオン性化合物(c)の場合は、重合系内のメタロセン化合物(a)に対するイオン化イオン性化合物(c)のモル比（イオン化イオン性化合物(c)／メタロセン化合物(a)）で、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約0～5ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

【0022】

共重合反応は、通常、反応温度が-20～+150℃、好ましくは0～120℃、さらに好ましくは0～100℃で、圧力が0を超えて7.8MPa（80kgf

/cm²、ゲージ圧) 以下、好ましくは0を超えて4.9MPa (50kgf/cm²、ゲージ圧) 以下の条件下に行われる。

【0023】

エチレンおよび α -オレフィン、上記特定組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

エチレン系重合体 (A-2)

本発明で用いられるエチレン系重合体 (A-2) としては、直鎖低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体及びそのアイオノマー、エチレン・メタクリレート共重合体があげられる。

【0024】

本発明で用いられるエチレン系重合体 (A) は、シラングラフトされていてもよい。

【0025】

このシラングラフトされたエチレン系重合体 (A) は、ビニルシラン化合物を用いるとともに、シラングラフトを促進させるために過酸化物を併用して調製される。本発明においては、このシラングラフトされたエチレン系重合体 (A) には、シラングラフトされていないエチレン系重合体 (A)、金属水酸化物 (B)、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体 (C)、ビニルシラン化合物および過酸化物を、種々の従来公知の方法で溶融混合することにより、得られた本発明に係る熱可塑性樹脂組成物中に、生成しているシラングラフトされたエチレン系重合体 (A) を含む。

【0026】

上記ビニルシラン化合物としては、具体的には、

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシ

シランなどが挙げられる。中でも、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好ましい。ビニルシラン化合物は、(A) + (B) + (C) の合計 100 重量% に対して、通常 0.5 ~ 2.5 重量%、好ましくは 0.5 ~ 2 重量% の割合で用いられる。ビニルシラン化合物を上記割合で用いると、シラングラフト速度が早く、かつ、適度なシラングラフト度を得られ、その結果、引張伸びと引張破断点強度とのバランスに優れる成形体、たとえば電線被覆層を形成することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明では、上記したように、過酸化物は、エチレン系重合体 (A) のシラングラフト反応を促すために、ビニルシラン化合物とともに用いられる。

【 0 0 2 8 】

このよう過酸化物としては、有機ペルオキシド、具体的には、

ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシド)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシド)ヘキサン、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルフェニルアセテート、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*t*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、*t*-ブチルペルジエチルアセテート；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

【 0 0 3 0 】

過酸化物は、(A) + (B) + (C) の合計 100 重量% に対して、通常 0.005 ~ 0.15 重量%、好ましくは 0.01 ~ 0.1 重量% の割合で用いられ

る。過酸化物を上記割合で用いると、ビニルシラン化合物をエチレン系重合体（A）にシラングラフトさせる反応を適度に促すことができる。

【0031】

金属水酸化物（B）

本発明で用いられる金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等の単独もしくはこれらの混合物が挙げられ、水酸化マグネシウム単独及び水酸化マグネシウムを含む混合物が特に好ましい。

【0032】

グラフト変性エチレン系重合体（C）

本発明でグラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン系重合体としてはエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。この炭素数3～10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上でもよい。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1種以上が特に好ましい。

【0033】

エチレン系共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が75～95モル%であり、炭素数3～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が5～20モル%であることが好ましい。

【0034】

エチレン・ α -オレフィン共重合体は、

(i)密度が0.855～0.910 g/cm³、好ましくは、0.857～0.890

g/cm³である。

- (ii) 190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート (MFR2) が 0.1~100g/10分、好ましくは、0.1~20g/10分の範囲にあり、
- (iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が 1.5~3.5、好ましくは 1.5~3.0、より好ましくは 1.8~2.5 の範囲にあり、
- (iv) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が 0.9~1.5、好ましくは 1.0~1.2 である。

【0035】

$$B \text{ 値} = [P0E] / (2 \cdot [PE] [P0])$$

(式中、[PE] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P0] は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P0E] は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

その他、グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は (A-1) に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体で記載したのと同じ特徴を有するものが好適に用いられるが、共重合体のモノマー種、密度、分子量等は (A-1) と同じでも異なってもよい。

【0036】

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体は上記エチレン系共重合体中を少なくとも1種の極性基を有するビニル化合物でグラフト変性することで得られる。極性基を有するビニル化合物としては、極性基として酸、酸無水物、エステル、アルコール、エポキシ、エーテル等の酸素含有基を有するビニル化合物、イソシアネート、アミド等の窒素含有基を有するビニル化合物、ビニルシラン等のケイ素含有基を有するビニル化合物等が挙げられる。

【0037】

この中でも酸素含有基を有するビニル化合物が好ましく、不飽和エポキシ単量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体等が好ましい。

【0038】

不飽和エポキシ単量体としては不飽和グリシジルエーテル、不飽和グリシジル

エステル(例えばグリシジルメタクリレート)等が挙げられる。

【0039】

不飽和カルボン酸の例としてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびナジック酸TM (エンドスービシクロ [2,2,1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸) などが挙げられる。

【0040】

また不飽和カルボン酸の誘導体としては、たとえば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物、およびエステル化合物などを挙げることができる。具体的には塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。

【0041】

これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好適である。なお、上記未変性のエチレン系共重合体にグラフトされる不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト位置に特に限定はなく、このグラフト変性エチレン系重合体を構成するエチレン系重合体の任意の炭素原子に不飽和カルボン酸またはその誘導体が結合していればよい。

【0042】

上記のようなグラフト変性エチレン系重合体 (C) は、従来公知の種々の方法、例えば次のような方法を用いて調整することができる。

- (1) 上記未変性エチレン系重合体を押出機等で熔融させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。
- (2) 上記未変性エチレン系重合体を溶媒に溶解させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

【0043】

いずれの方法も、上記不飽和カルボン酸等のグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためにラジカル開始剤の存在下でグラフト反応を行うのが好ま

しい。

【0044】

上記ラジカル開始剤として有機ペルオキシド、アゾ化合物などが使用される。このようなラジカル開始剤としては、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの有機ペルオキシド；アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物などが挙げられる。これらの中では、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシノー3、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、1,4-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

【0045】

これらのラジカル開始剤は、未変性エチレン系重合体100重量部に対して、通常は0.001～1重量部、好ましくは0.003～0.5重量部、さらに好ましくは0.05～0.3重量部の量で用いられる。

【0046】

上記のようなラジカル開始剤を用いたグラフト反応あるいはラジカル開始剤を使用しないで行うグラフト反応における反応温度は、通常60～350℃、好ましくは150～300℃の範囲に設定される。

【0047】

その他添加剤

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤などの添加剤を配合することができる。

【0048】

樹脂組成物

本発明の重合体組成物における各成分の含有割合は、エチレン系重合体(A)が20～64.9重量%、好ましくは25～60重量%であり、より好ましくは、30～55重量%であり、金属水酸化物(B)が35～70重量%、好ま

しくは40～70重量%であり、グラフト変性エチレン系重合体(C)が0.1～10重量%、好ましくは0.1～6重量%の割合である。((A) + (B) + (C) = 100重量%とした場合。) 。

【0049】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記の(A) (B) および(C)成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で溶融混合することにより調製される。

【0050】

例えば、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で溶融混練することによって得られる。

【0051】

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

【0052】

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

【0053】

成形体

本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる、本発明に係る重合体組成物を用い、従来公知の溶融成形法、たとえば押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、ブロー成形、真空成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

【0054】

本発明に係る重合体組成物を電線シースおよび電線被覆の用途に使用する場合、本発明に係る成形体は、電線シースおよび／または被覆層であり、この電線シースおよび被覆層は、従来公知の方法たとえば押出方法により電線の周囲に形成

される。

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、優れた破断点強度・破断点伸びを示しかつ可とう性、柔軟性に優れ、耐スクラッチ性、耐折り曲げ白化性にも優れている熱可塑性樹脂組成物、およびその成形体を提供することができる。

【0056】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、難燃シート、パイプ、ブロー成形体、難燃壁紙などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線被覆の用途に好適である。

【0057】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)の物性は以下のようにして評価した。

【0058】

【密度】

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

【 α -オレフィン含量、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、B値】

^{13}C -NMRスペクトルによって決定した。

【0059】

【極限粘度 $[\eta]$ 】

135℃、デカリン中で測定した。

【0060】

[Mw/Mn]

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0061】

[MFR10/MFR2]

ASTM D-1238に準拠し、190℃における10kg荷重でのMFR10と、2.16kg荷重でのMFR2とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの熔融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

【0062】

絶縁電線のサンプルの作成とその評価は次の方法で行った。。

【0063】

破断点強度及び破断点伸び

JIS K6301に準拠し、JIS 3号ダンベルを用いて、スパン間20mm、引張速度200mm/分にて引張試験を行い、破断点強度及び破断点伸びを測定した。

【0064】

ねじり剛性

東洋精機（株）製クラッシュバーグ式柔軟度試験機を用い、JIS K6745に準拠し、温度23℃のねじり剛性を測定した。

【0065】

耐スクラッチ性

東京衡機社製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ3mmの試験片に引掻き圧子20gの荷重を加え試料を引掻いたときに生じる溝幅を測定し、その逆数を算出し評価した。

【0066】

耐折り曲げ白化

厚さ2mmの試験片の片端を固定し、その対面にあたる末端を、末端から垂直に3cmの部分を中心にして120度以上折り曲げ、白化するかを目視で確認した。

[エチレン・1-ブテン共重合体の調製]

【0067】

【製造例1】

〔触媒溶液の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを0.63mg入れ、更にメチルアミノキサンのトルエン溶液（A1；0.13ミリモル／リットル）1.57ml、およびトルエン2.43mlを添加することにより触媒溶液を得た。

【0068】

〔エチレン・1-ブテン共重合体a-1の調製〕

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン912mlおよび1-ブテン200mlを挿入し、系内の温度を80℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.9ミリモルおよび上記の如く調製した触媒溶液2.0ml（Zrとして0.0005ミリモル）をエチレンで圧入することにより重合を開始した。水素を毎時70ml及びエチレンを連続的に供給することにより全圧を8.0kg/cm²-Gに保ち、80℃で30分間重合を行った。

【0069】

少量のエタノールを系中に導入して重合を停止させた後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により回収し、減圧下で一晩乾燥し、エチレン・1-ブテン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ブテン共重合体の性状を表1に示す。

【0070】

【表1】

	エチレン・ 1-ブテン 共重合体 a-1
ポリマー性状	
密度（kg/m ³ ）	885
メルトフローレート	1.2
M _w /M _n	2.0
MFR ₁₀ /MFR _{2.16}	5.8

【0071】

【製造例2】

【触媒溶液の調製】

トリフェニルカルベニウム（テトラキスペンタフルオロフェニル）ボレートを18.4mgとり、トルエンを5ml加えて溶解させ、濃度が0.004mM/mlのトルエン溶液を調製した。[ジメチル（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル- η 5-シクロペンタジエニル）シラン]チタンジクロライドを1.8mgとり、トルエンを5ml加えて溶解させ、濃度が0.001mM/mlのトルエン溶液を調製した。重合開始時にはトリフェニルカルベニウム（テトラキスペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液を0.38ml、[ジメチル（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル- η 5-シクロペンタジエニル）シラン]チタンジクロライドのトルエン溶液を0.38mlとり、さらに希釈用のトルエンを4.24ml加えて、トリフェニルカルベニウム（テトラキスペンタフルオロフェニル）ボレートがB換算で0.002mM/Lに、[ジメチル（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル- η 5-シクロペンタジエニル）シラン]チタンジクロライドがTi換算で0.0005mM/Lとなるトルエン溶液を5ml調製した。

【0072】

【エチレン・1-ブテン共重合体a-2の調製】

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレープに、23℃でヘプタン750mlを挿入した。このオートクレープに、攪拌翼を回し、かつ氷冷しながら1-ブテン10g、水素120mlを挿入した。次にオートクレープを100℃まで加熱し、更に、全圧が6KGとなるようにエチレンで加圧した。オートクレープの内圧が6KGになった所で、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）の1.0mM/mlヘキサン溶液1.0mlを窒素で圧入した。続いて、上記の如く調製した触媒溶液5mlを、窒素でオートクレープに圧入し重合を開始した。その後、5分間、オートクレープを内温100℃になるように温度調製し、かつ圧力が6kgとなるように直接的にエチレンの供給を行った。重合開始5分後、オートクレープにポンプでメタノール5mlを挿入し重合を停

止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に3リットルのメタノールを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含む重合体を130℃、13時間、600torrで乾燥して10gのエチレン・ブテン共重合体a-2を得た。得られたエチレン・1-ブテン共重合体の性状を表2に示す。

【0073】

【表2】

ポリマー性状	製造例2
	エチレン・1-ブテン共重合体 a-2
密度 (kg/m ³)	885
メルトフローレート	1.2
Mw/Mn	2.1
MFR ₁₀ /MFR _{2.16}	10.0
B値	1.1
Tαβ/Tαα	0.3

【0074】

【製造例3】

[無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体の調整]

上記エチレン・1-ブテン共重合体10kgと無水マレイン酸50gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド3gを50gのアセトンに溶解させた溶液とをヘンシェルミキサー中でブレンドした。

【0075】

次いで、上記のようにして得られたブレンド物をスクリー径40mm、L/D=26の1軸押出機のホッパーより投入し、樹脂温度260℃、押出量6kg/時間でストランド状に押し出して水冷した後、ペレタイズして無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体を得た。

【0076】

得られたグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体から未反応の無水マレイン酸をアセトンで抽出後、このグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体中における無水マレイン酸グラフト量を測定した結果、このグラフト量は0.43重量%であった。

(実施例 1-1~2, 2 比較例 1-1~2-2).

実施例 1-1~2, 2 及び比較例 1-1~2-2 はエチレン系重合体(A)として前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-2を用いており、金属水酸化物として水酸化マグネシウム、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体として、表1の実施例 1-1~2, 2 及び比較例 1-1~2-2 に記載の未変性共重合体及び未変性ポリエチレンを無水マレイン酸で表3に記載のグラフト量になるよう変性したものを、記載の重量%で配合して、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度 190℃で熔融混練、造粒を行ない、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物を用いて、前記の方法により、各物性を評価した。結果を表3に示す。

尚、実施例1-1に記載の未変性共重合体は前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-1である。実施例1-2に記載の未変性共重合体は前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-2である。

【0077】

【表3】

表3

	1-ブテン含量	モル%	実施例1-1		実施例1-2		比較例1-1		比較例1-2		比較例1-3		実施例2		比較例2-1		比較例2-2	
			12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
未変性共重合体	極限粘度	dl/g	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ガラス転移温度	°C	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50
	結晶化度	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	B値	-	1.5	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
未変性PE	密度	kg/m ³	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885
	密度	kg/m ³																
変性物	仕込みMAH量	wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(未変性共重合体:100wt%)	wt%																
	グラフトMAH量	wt%	0.43	0.44	0.44	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
	A-1	重量%	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
組成	水酸化マグネシウム	重量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	シリコーンレジン	重量%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	変性物	重量%	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	破断点強度	MPa	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
組成物の物性	破断点伸び	%(標準間)	700	710	710	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
	ねじり剛性	MPa	30	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
	耐スクラッチ性	O, Δ, X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	耐折り曲げ白化	O, X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

実施例1-1、実施例2の未変性共重合体は製造例1で挙げたエチレン・ブテン共重合体 a-1である。
 実施例1-2の未変性共重合体は製造例2で挙げたエチレン・ブテン共重合体 a-2である。

耐スクラッチ性評価	
O:11以上	
Δ:10以上~11未満	
X:10未満	

耐折り曲げ白化	
O:白化する	
X:白化しない	

特 2 0 0 2 - 3 3 5 7 1 7

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、難燃効果に優れており、しかも可撓性・柔軟性が良好でありかつ、引張物性に優れる樹脂組成物とその成形体、特に電線の絶縁体および／またはシースを提供することである。

【解決手段】 熱可塑性樹脂組成物が

(A) 次のエチレン系重合体 (A-1) と (A-2) を (A-1) / (A-2) = 20 / 80 ~ 100 / 0 の重量比で含んでなるエチレン系共重合体組成物 20 ~ 64.9 重量%

(A-1) : エチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体

(A-2) : (A-1) 以外のエチレン系共重合体

(B) 金属水酸化物 35 ~ 70 重量%と、

(C) グラフト変性エチレン系重合体 0.1 ~ 10 重量%を含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を用いる。

【選択図】 なし

特 2002-335717

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-335717
受付番号	50201747798
書類名	特許願
担当官	小池 光憲 6999
作成日	平成 14 年 11 月 21 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000005887
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
【氏名又は名称】	三井化学株式会社

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社